

Rövid szakmai beszámoló

A budapesti széntartalmú légköri aeroszol: összetevőinek kémiai jellemzése, forrásainak azonosítása, keletkezési mechanizmusainak és környezeti hatásainak vizsgálata című OTKA projekt eredményeiről

A troposzférikus aeroszol mint multifázisú rendszer többfajta tulajdonsággal jellemezhető; a tulajdonságok gyakran lényeges térbeni és időbeni változékonysággal is rendelkeznek. A rendszer átfogó tanulmányozásához többféle kísérleti módszer együttes alkalmazása szükséges, ezért a mintavételi, mintagyűjtési, valamint analitikai és fizikokémiai mérési módszerek kiterjedt eszköztárát használtam optimalizált kombinációkban.

Az aeroszol (particulate matter, PM) rendszerből történő mintavétel egyik sajátos alapfeladata a kiválasztott méretfrakció elkülönítése. Elvi különbségek miatt a durva (PM_{10-2.0} vagy PM_{10-2.5}) és finom (PM_{2.0} vagy PM_{2.5}) aerodinamikai méretfrakcióknak van elsősorban jelentősége, míg a PM₁₀ méretfrakciót főleg az egészségügyi hatások miatt kíséri érdeklődés. (A PM utáni számok a részecskék adott számnál kisebb, vagy a két szám közötti átmérőtartományát jelölik μm egységben). A méretfrakciók elkülönítését tehetetlenségi impaktorral, ciklonnal vagy membránszűrővel végeztem, majd az aeroszol részecskéket soros szűrőegységgel, kettéosztott áramú, nagy áramlási sebességű virtuális impaktorral vagy többfokozatú szűrőtartó kazettával gyűjtöttem polikarbonát vagy teflon membránszűrőkre, valamint kvarcszálal szűrőre. A mintagyűjtési hiba (sampling artefacts) korrigálására tandem-szűrő-kivonás módszert használtam a szerves szén és a vízoldható szerves szén esetében. A méreteloszlás mint az egyik alaptulajdonság jellemzéséhez sokkal több méretfrakció egyidejű elválasztása szükséges, amit egyfűvókás, többfokozatú impaktorral, kis depozíciós területű, kisnyomású impaktorral, mikrofűvókás, egyenletes depozíciójú impaktorral valósítottam meg az érdeklődéssel kísért átmérőtartományban. A terepi munka intenzív kampányok formájában történt Budapest városi háttérhelyén (KFKI Telephely), egyik hígulási zónája környékén (Lágymányosi Telephely), belvárosában (Széna tér) és a Várhegyi-alagútban tavaszi időszakokban.

Az aeroszol mintagyűjtést kiegészítettem kúpos elemű oszcilláló mikromérleg és aethalométer on-line műszerekkel végzett nagy időfelbontású mérésekkel, illetve segédmennyiségek (légköri gázok koncentrációjának, meteorológiai paramétereknek és közúti gépjárműforgalom adatainak) helyszíni (in situ) mérésével. Az aeroszol mintákat a következő analitikai és fizikokémiai módszerekkel vizsgáltam: gravimetria, műszeres neutronaktivációs analízis, proton-indukált röntgen-emissziós analízis, ionkromatográfia, teljes szervesszén-analízis, termikus-optikai transzmissziós szénanalízis, reflektometria, termikus H, C, N és S elemanalízis, ionnyaláb analitikai módszerek, függőcsepp-alak módszer. Az aeroszol mintákból a vízoldható szerves vegyületeket, illetve a légköri humusszerű anyagot vizes, illetve szilárdfázisú extrakcióval választottam el, illetve izoláltam. A mérések alapján meghatároztam a részecskék tömegkoncentrációját, 44 elem, fő szervetlen

ionok és a széntartalmú összetevők (szerves szén, elemi szén, korom és vízdoldható szerves szén) koncentrációját az említett méretfrakciókban, az aeroszol és 28 elem átlagos tömeg méreteloszlását, az arzén fő kémiai formáit, a légköri humusszerű anyag járulékát a szerves szénhez és a vízdoldható szerves szénhez, fő elemi összetételét, közelítő kémiai szerkezetét, valamint oldata felületi feszültségének tulajdonságait.

Az aeroszol vizsgálatokat párhuzamosan alkalmazott, többféle elven (szűrésen és impakción) alapuló, illetve eltérő megvalósítású mintagyűjtési módszerekkel, különböző anyagú hordozókkal végeztem az időfelbontás figyelembevételével. A kapott aeroszol mintákat egymást részben kiegészítő, részben pedig átfedő analitikai mérési módszerekkel vizsgáltam, valamint a mintagyűjtést helyszíni (in situ) mérésekkel is teljessé tettem.

A független és párhuzamosan végzett mintagyűjtési és analitikai módszerek sajátos adathitelesítési előnyeit kihasználva, valamint a mintagyűjtési hibák (művi effektusok) korrigálásával megbízható és kiterjedt adatbázist hoztam létre. Az adatok feldolgozása magába foglalta az alapvető aeroszoltulajdonságok (jellemző koncentrációk, dúsulási tényezők és finom/durva koncentrációarányok) és a tömegmérleg meghatározását különböző méretfrakciókban, az egyváltozós matematikai statisztikai módszerekkel, korrelációs analízissel, főkomponens-analízissel történő adatkiértékelést, a kaszkád impaktorok adatainak matematikai invertálását MICRON számítógépes programmal a valódi méreteloszlások meghatározása érdekében, illesztések elvégzését, valamint különálló modellek (elemiszénmarker-modell, Köhler-modell) keretében végzett adatfeldolgozást. Az eredmények értelmezésének elősegítéséhez visszafelé számolt légcella-trajektóriákat határoztam meg a HYSPLIT modell segítségével. A következtetések megfogalmazásánál az elért eredmények összességének figyelembevételére és áttekintésére törekedtem.

A budapesti széntartalmú légköri aeroszol vizsgálata céljából végzett kísérleti munkánk eredményeinek kiértékelésével és értelmezésével a következő területeken értünk el figyelemreméltó eredményeket.

1. A durva és finom méretfrakciójú budapesti városi aeroszol, valamint elemi, fő ionos és széntartalmú (szerves szén, elemi szén, korom) összetevőinek légköri koncentrációjából felállított aeroszol tömegmérlegen keresztül megállapítottam, hogy a széntartalmú aeroszoltípusok meghatározó komponensei a finom méretfrakciójú aeroszoknak. A PM_{2.0} méretfrakcióban aeroszoltömeg 43%-át szerves aeroszol, 21%-át elemi szén alkotja; a szulfát aeroszol járuléka 13%. A grafit jellegű szén kitűnő (összegező) mutatója a nagyvárosi/antropogén tevékenységnek, mert koncentrációja egy nagyságrenddel nagyobb a (bel)városban, mint a városi háttérhelyen. A PM_{10-2.0} méretfrakcióban a felszínikőzet- és talajeredetű aeroszol, illetve a szerves aeroszol a domináns komponensek; rendre mintegy 50%, illetve 30% tömegjárulékka.
2. Az elemiszénmarker-modell alapján, továbbá a szerves szén / elemi szén koncentrációarány és a levegőkémiai állapotjelzők, illetve mikrometeorológiai paraméterek közötti kapcsolatok tanulmányozásával meghatároztam, hogy a másodlagos

szerves aeroszol tömegjáruléka a belvárosban a nappali időszakban átlagosan $(37 \pm 18)\%$ a PM_{2.5} méretfrakciót tekintve. Általában az elsődleges szerves aeroszol koncentrációja dominál forgalmas utakhoz közel. Néhány rövidebb, fotokémiaiilag aktív időszakban a másodlagos szerves aeroszol koncentrációja meghaladja az elsődleges szerves vegyületek koncentrációját. A levegőkémiai állapotjelzőkkel végzett korrelációs analízis azt igazolta, hogy a másodlagos szerves aeroszol elsősorban (gyökös) oxidációval képződik.

3. Megállapítottam, hogy a vízdoldható szerves szén az összes szerves szén tömegének 20–50%-át alkotja a PM_{2.5} méretfrakcióban, átlaga és szórása $(32 \pm 8)\%$. A nappali és éjszakai időszakok között nem tapasztaltam lényeges különbséget. A vízdoldható szerves szén átlagos járuléka növekvő tendenciát mutatott 20-tól 49 %-ig a fő forrástípus elsődleges környezetétől távolodva (az Alagút, Széna tér, Lágymányos Telephely és KFKI Telephely sorrendben). Mindebből arra következtettem, hogy a vízdoldható szerves szén jelentős része a levegőben keletkezik fotokémiai oxidációval, és a folyamatokhoz szükséges idő észlelhető.
4. A budapesti finom méretfrakciójú aeroszol mintából izolált légköri humusszerű anyag (HULIS) analitikai és fizikokémiai vizsgálatával megállapítottam, hogy:
 - 4.1 az aeroszol szervesszén-tartalmának átlagosan 20%-át, valamint a vízdoldható szerves szénnek átlagosan 62%-át HULIS alkotja. Fő, elemi összetételét a C: H: O: N = 22: 32: 10: 1 moláris arányokkal fejeztem ki. A HULIS jelentős mértékben tartalmaz telítetlen szén-hidrogén kötéseket, továbbá az alifás és aromás H-kötések mintegy 100 : 4 arányban találhatók benne. Közvetlen mérésekkel meghatároztam, hogy az egységnyi széntartalomra jutó szerves tömeg 1.8 értékű, ami a szerves aeroszolnak a szerves szén mennyiségen alapuló minősítése szempontjából fontos.
 - 4.2 Megmutattam, hogy a HULIS friss oldatcseppjének felületi feszültsége diffúziós mechanizmussal változik. A felületi feszültség izotermájának alakját két, eltérő felületi aktivitású és molekulatömegű vegyületcsoport létezésével magyaráztam.
 - 4.3 Bizonyítottam, hogy az oldat felületi feszültsége nagymértékben csökken a HULIS koncentrációjával az aeroszol részecskék hidratációjakor megvalósuló koncentrációkkal összevethető tartományban egészen mintegy 50 mN/m értékig, ami a tiszta víz felületi feszültségénél 32%-al kisebb. A felületi feszültség csökkenése híg oldatoknál is viszonylag jelentős lehet, bár ennek eléréséhez több óra szükséges.
 - 4.4 Legkisebb felületi feszültség csökkenést pH = 5 érték körüli oldatnál tapasztaltam, ami tovább csökkent mind savas, mind pedig lúgos pH-értékek felé. E kiegészítő változás mértéke a maximális csökkenés mintegy 50%-át jelentette a vizsgált koncentrációnál. A jelenséget részben az oldat ionerősségének a növekedése

okozza, részben a gyenge polikarbonsavak fokozatos protonálódásával magyarázható. A megfigyelt tulajdonságnak lényeges szerepe lehet savas esők időszakában.

5. A szerves aeroszol mintagyűjtési hibájának (művi effektusának) tanulmányozásával megállapítottam, hogy (bel)városi környezetben összességében az adszorptív hatások érvényesülnek. A szerves szén mintagyűjtési hibáját (művi effektusát) átlagosan $(10 \pm 2)\%$, illetve $(15 \pm 2)\%$ mértékűnek minősítettem a PM_{2.5}, illetve a PM₁₀ méretfrakciókban az adott kísérleti összeállításban. A vízzoldható szerves szén esetében jelentősebbnek találtam e mintagyűjtési effektus hatását; átlagos értéke $(28 \pm 7)\%$ a PM_{2.5} méretfrakcióban.

Az eredmények részletesebb bemutatása a mellékletben felsorolt cikkekben található. Az elért eredmények részét képezték az MTA doktora címre benyújtott pályázatnak, amelyhez kapcsolódó értekezést 2006. decemberben sikeresen megvédtem.